



Etude de la détonation de mélanges pauvres H_2-NO_2/N_2O_4

Daniel Desbordes, Henri Noël Presles*, Franckie Joubert, Cresus Gbagdo Douala

Laboratoire de combustion et de détonation, UPR 9028 CNRS, ENSMA, BP 40109, 86961 Futuroscope Chasseneuil, France

Reçu le 30 avril 2004 ; accepté le 26 août 2004

Disponible sur Internet le 2 novembre 2004

Présenté par Sébastien Candel

Résumé

Des calculs de la zone de réaction de la détonation de mélanges gazeux H_2-NO_2/N_2O_4 sur le domaine de richesse Φ compris entre 0,25 et 0,7 montrent que pour $0,25 \leq \Phi \leq 0,4$ l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques distinctes et successives de temps chimiques caractéristiques très différents. Comme pour les mélanges riches, la première étape exothermique est due essentiellement à la réaction élémentaire $NO_2 + H \rightarrow NO + OH$, en revanche la seconde étape résulte de la décomposition de NO en N_2 et O_2 . Des expériences sur la propagation de la détonation en fonction de la richesse des mélanges confinés dans un tube de diamètre intérieur 52 mm ont montré que pour $\Phi = 0,3$ la valeur mesurée de la célérité de détonation stationnaire est très inférieure à la valeur théorique et que la largeur moyenne de la cellule de détonation est beaucoup plus grande que la valeur déterminée par extrapolation de celles obtenues pour des valeurs de richesse légèrement plus élevées. Ces résultats s'expliquent par le fait que la détonation ainsi observée, bien que stationnaire, est « non idéale », c'est à dire qu'elle n'est supportée que par une partie de l'énergie chimique disponible, celle provenant essentiellement de la première étape exothermique. **Pour citer cet article :** *D. Desbordes et al., C. R. Mecanique 332 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Detonation study in lean gaseous mixtures H_2-NO_2/N_2O_4 . Calculations of the detonation reaction zone of gaseous H_2-NO_2/N_2O_4 mixtures in the range of equivalence ratio Φ between 0.25 and 0.7 show that for $0.25 \leq \Phi \leq 0.4$ the chemical energy is released in two distinct and successive exothermic steps characterised by different chemical characteristic times. As for rich mixtures, the first exothermic step is mainly due to the reaction $NO_2 + H \rightarrow NO + OH$, but the second one is different since it results from the exothermic decomposition of NO into N_2 and O_2 . For $\Phi = 0.3$ the measured detonation velocity in a tube of 52 mm internal diameter is very much smaller than the calculated value and the mean size of the cellular structure is very much larger than the value extrapolated from data obtained with mixtures of higher but close equivalence ratio. All these results show that the detonation, though self-sustained and steady, is 'non-ideal', i.e. it is supported only by a part of the available chemical energy, that provided mainly by the first exothermic step. **To cite this article:** *D. Desbordes et al., C. R. Mecanique 332 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : presles@lcd.ensma.fr (H.N. Presles).

Mots-clés : Mécanique des fluides ; Combustion ; Hydrogène ; Dioxyde d'azote ; Détonation non idéale ; Cinétique chimique

Keywords: Fluid mechanics; Combustion; Hydrogen; Nitrogen dioxide; Non-ideal detonation; Chemical kinetics

Abridged English version

In an earlier study, calculations of the reaction zone of the detonation in gaseous H_2 - NO_2/N_2O_4 mixtures on the range of equivalence ratio $0.5 \leq \Phi \leq 2.6$ have shown that for $\Phi \geq 0.8$ the chemical energy is released inside the detonation wave in two main steps clearly identified by their own characteristic chemical time. NO_2 is the oxidiser of the first step and NO that of the second one.

Moreover, the experimental study has shown that the detonation structure is made of a double set of cells for $\Phi \geq 0.8$.

For $\Phi = 0.5$ calculations show that behind the first exothermic step chemical energy is progressively released through NO decomposition. Decreasing the equivalence ratio, one could expect that a second exothermic step, of a different origin than that determined for $\Phi \geq 0.8$, could exist and also lead to a double detonation cellular structure.

Indeed, calculations of the detonation reaction zone in lean mixtures have shown that in the range of equivalence ratio $0.25 \leq \Phi \leq 0.4$ the chemical energy is released in two distinct and successive exothermic steps characterized by different chemical times. As for rich mixtures, the first exothermic step is mainly due to the reaction $NO_2 + H \rightarrow NO + OH$, but the second one is different since it results from the exothermic decomposition of NO into N_2 and O_2 .

Calculations show also that the characteristic chemical time of the second main exothermic step increases strongly when Φ decreases from 0.4 to 0.25.

For $\Phi = 0.3$ the measured detonation velocity in a tube of 52 mm internal diameter is about 20% smaller than the calculated value and the mean size of the cellular structure is about 4 to 5 times larger than the value extrapolated from data obtained with mixtures of higher but close equivalence ratio. All these results show that the detonation, though self-sustained and steady, is supported only by a part of the available chemical energy, that provided mainly by the first exothermic step. That means that the diameter of the detonation tube is too small for the chemical energy of the second step to be released inside the detonation reaction zone and so this detonation can be qualified as 'non-ideal'.

These experiments did not allow to show the existence of a double cellular structure in the detonation wave of the lean mixture, but the results obtained confirm that the chemical energy is released in a non-monotonous way.

1. Introduction

Une étude précédente [1] de la détonation de mélanges gazeux H_2 - NO_2/N_2O_4 sur le domaine de richesse $0,5 \leq \Phi \leq 2,6$ a montré que pour $\Phi \geq 0,8$ l'énergie chimique est libérée dans l'onde de détonation en deux étapes principales clairement identifiées par leur temps chimiques propres. NO_2 est l'oxydant de la première étape et NO celui de la seconde.

De plus, l'étude expérimentale a montré que la structure de la détonation est constituée d'un double réseau de cellules pour $\Phi \geq 0,8$.

Pour $\Phi = 0,5$ les calculs montrent que, au delà de la première étape réactionnelle exothermique, de l'énergie chimique est progressivement libérée par la décomposition de NO . En réduisant encore la richesse on pouvait penser qu'une deuxième étape réactionnelle, de nature différente de celle déterminée pour $\Phi \geq 0,8$, pourrait être identifiée et peut être conduire aussi à une double structuration de la détonation. Cette réflexion a été à l'origine de l'étude de la détonation de mélanges pauvres H_2 - NO_2/N_2O_4 sur le domaine de richesse Φ compris entre 0,25 et 0,4 et dont les résultats font l'objet du présent article.

Rappelons que la richesse Φ pour le mélange $\text{H}_2\text{--NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ est définie à partir de l'expression molaire suivante du mélange réactif :

$$\Phi \text{H}_2 + x_{\text{NO}_2} \text{NO}_2 + x_{\text{N}_2\text{O}_4} \text{N}_2\text{O}_4$$

avec $x_{\text{NO}_2} + 2x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,5$, x_{NO_2} et $x_{\text{N}_2\text{O}_4}$ étant déterminés à partir de l'équilibre entre ces deux espèces fonction de la température initiale T_0 et de la pression partielle du mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ dans le mélange complet.

2. Etude numérique de la zone de réaction de la détonation de mélanges pauvres $\text{H}_2\text{--NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

Rappelons que la méthode consiste à résoudre la zone de réaction de la détonation du modèle ZND au moyen d'un schéma détaillé de cinétique chimique. Nous avons utilisé le mécanisme initialement validé de décomposition et d'oxydation du nitrométhane (NM) [2] pour traiter la détonation des mélanges NM/O_2 [3]. Ce mécanisme a clairement mis en évidence l'existence de deux étapes exothermiques dans l'onde de détonation de ces mélanges dans une certaine gamme de richesse ($1,3 \leq \Phi \leq 1,75$). En considérant que le sous mécanisme « H_2 » (77 réactions élémentaires, 20 espèces chimiques) contenu dans le mécanisme complet du NM est correctement écrit, nous avons en conséquence utilisé pour les mélanges $\text{H}_2\text{--NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ le schéma du NM complété par des réactions élémentaires relatives à la décomposition de N_2O_4 [4]. Il a été ainsi possible de calculer l'évolution des grandeurs thermodynamiques et de la fraction molaire des différentes espèces chimiques considérées à l'intérieur de la zone de réaction, c'est à dire entre le front de choc et la surface de fin de réaction chimique correspondant à la surface sonique.

Les Figs. 1 et 2 montrent respectivement l'évolution de la température T et de sa dérivée temporelle dT/dt dans la zone de réaction pour plusieurs valeurs de la richesse comprise entre 0,25 et 0,7.

Ces calculs, comme ceux pour $\Phi \geq 0,8$, montrent que l'évolution de la température n'est pas monotone. La température induite par l'onde de choc T_{ZND} commence par décroître puis remonte, avec un profil qui dépend de la richesse, pour atteindre la température de fin de réaction T_{CJ} .

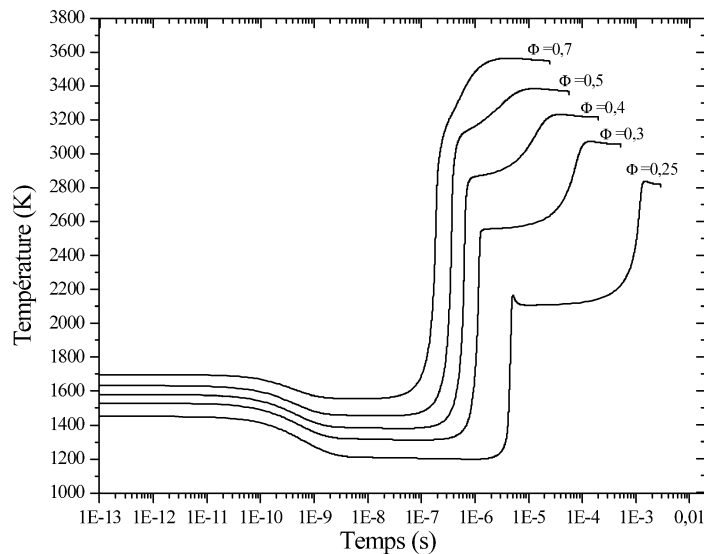


Fig. 1. Evolution temporelle de la température dans la zone de réaction de la détonation des mélanges pauvres $\text{H}_2\text{--NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, $0,25 \leq \Phi \leq 0,7$, $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

Fig. 1. Time evolution of the temperature inside the detonation reaction zone of lean mixtures $\text{H}_2\text{--NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, $0,25 \leq \Phi \leq 0,7$, $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

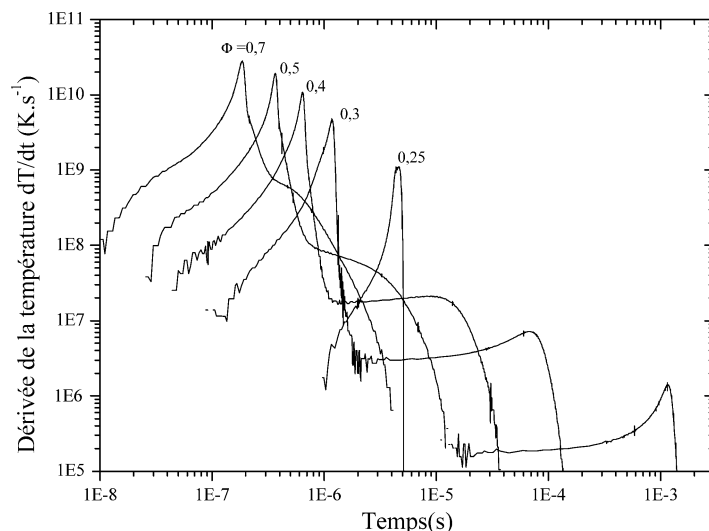


Fig. 2. Evolution temporelle de la dérivée par rapport au temps de la température dans la zone de réaction de la détonation des mélanges pauvres $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, $0,25 \leq \Phi \leq 0,7$, $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

Fig. 2. Time evolution of the temperature derivative inside the detonation reaction zone of lean mixtures $\text{H}_2\text{-NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, $0,25 \leq \Phi \leq 0,7$, $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

La courbe représentative de la dérivée temporelle de la température (Fig. 2) présente deux maxima pour $0,25 \leq \Phi \leq 0,4$, ce qui correspond approximativement à des taux de libération d'énergie chimique localement maximum. Les temps correspondants définissent à partir de l'état ZND deux temps chimiques τ_{i1} et τ_{i2} relatifs aux deux étapes distinctes de libération de l'énergie chimique. Sur ce domaine de richesse ($0,25 \leq \Phi \leq 0,4$) et par analogie avec les résultats obtenus pour $\Phi \geq 0,8$, on peut supposer que l'onde de détonation est constituée d'une double structuration cellulaire.

La Fig. 3 montre en particulier l'évolution des espèces chimiques principales dans l'onde de détonation du mélange de richesse $\Phi = 0,3$ pour lequel l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques nettement séparées (deux ordres de grandeur en temps). On constate que :

- la première étape réactionnelle est endothermique, très rapide (10^{-9} s) et résulte de la dissociation de la molécule N_2O_4 en NO_2 ,
- la deuxième étape réactionnelle est exothermique, rapide (10^{-6} s) et due, comme pour les mélanges riches, principalement à la réaction élémentaire $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$. Elle traduit la réaction globale, écrite pour $\Phi \leq 0,5$ dans laquelle l'oxydant est exprimé ici pour plus de simplicité sous la seule molécule NO_2 , $[\Phi \text{H}_2 + 0,5\text{NO}_2 \rightarrow 0,5\text{NO} + \Phi \text{H}_2\text{O} + (0,25 - 0,5\Phi)\text{O}_2]$ de chaleur de réaction isobare $Q_1 = 1,86 \times 10^6$ J/kg pour $\Phi = 0,3$ à $T^* = 298$ K,
- la troisième étape réactionnelle, également exothermique, conduit à l'état CJ de fin de réaction. Cette étape, de temps caractéristique 10^{-4} s, est beaucoup plus lente que la précédente. Elle résulte de la décomposition de NO en N_2 et O_2 et traduit la réaction globale, écrite pour $\Phi \leq 0,5$, $[0,5\text{NO} + \Phi \text{H}_2\text{O} + (0,25 - 0,5\Phi)\text{O}_2 \rightarrow 0,25\text{N}_2 + \Phi \text{H}_2\text{O} + (1 - \Phi)/2\text{O}_2]$ de chaleur de réaction isobare $Q_2 = 1,91 \times 10^6$ J/kg pour $\Phi = 0,3$ à $T^* = 298$ K. Le mécanisme réactionnel de cette deuxième étape est donc complètement différent de celui mis en évidence avec les mélanges tels que $\Phi \geq 0,8$ où NO est l'oxydant de la deuxième étape exothermique.

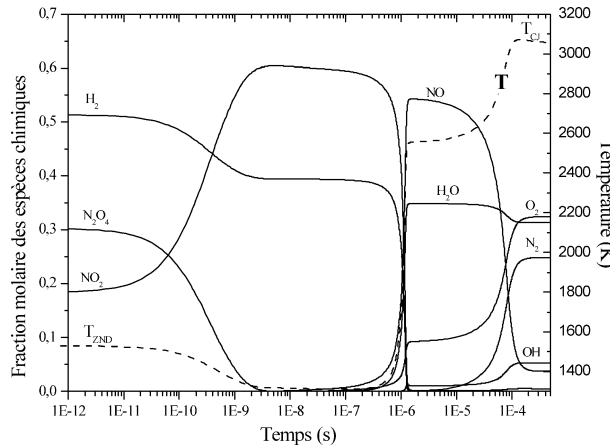


Fig. 3. Evolution temporelle des espèces chimiques et de la température entre les états ZND et CJ de la détonation du mélange pauvre H_2-NO_2/N_2O_4 , $\phi = 0,3$, $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

Fig. 3. Time evolution of the molar composition of a few chemical species and temperature between ZND and CJ states of the detonation of the lean mixtures H_2-NO_2/N_2O_4 , $\phi = 0,3$, $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

3. Longueurs chimiques caractéristiques

En intégrant les valeurs de la vitesse particulaire locale de l'écoulement pendant les temps chimiques τ_{i1} et τ_{i2} on détermine les longueurs chimiques correspondantes L_{i1} et L_{i2} .

Nous avons reporté sur la Fig. 4 les valeurs calculées des longueurs chimiques en fonction de la richesse sur l'ensemble du domaine étudié, c'est à dire tel que $0,25 \leq \phi \leq 2,6$. En dehors du domaine $\phi = 0,4-0,8$, l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques distinctes. On remarque que la longueur chimique de la deuxième étape réactionnelle pour les mélanges pauvres augmente très rapidement lorsque ϕ passe de 0,4 à 0,25.

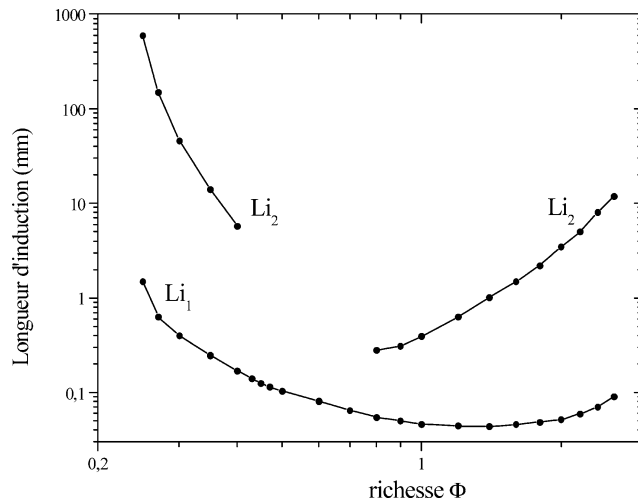


Fig. 4. Variation des longueurs chimiques des deux étapes exothermiques en fonction de la richesse ϕ du mélange H_2-NO_2/N_2O_4 , $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

Fig. 4. Variation of the chemical lengths of the two exothermic steps with respect to the equivalence ratio ϕ of the mixture H_2-NO_2/N_2O_4 , $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K.

Rappelons que pour $0,5 \leq \Phi \leq 2$ il avait été aussi montré que $\lambda/L_i \sim 15\text{--}20$ pour chaque étape réactionnelle [1].

4. Etude expérimentale

Nous avons étudié la détonation de mélanges de richesse $0,3 \leq \Phi \leq 0,5$ à la pression initiale $P_0 = 0,73$ bar et $T_0 = 293$ K dans un tube à détonation de diamètre intérieur 52 mm et de 7 m de long. Ce tube est équipé de sondes à ionisation et de capteurs de pression pour caractériser le régime de propagation de l'onde de détonation et d'une plaque recouverte de noir de carbone pour enregistrer sa structure cellulaire.

Les valeurs calculées (CJ) et mesurées de la célérité D et de la pression P de détonation ainsi que la taille moyenne λ_1 de la seule structure cellulaire enregistrée sont reportées dans le Tableau 1. La précision des valeurs mesurées de ces différentes grandeurs est respectivement de 0,1 %, 10 % et 15 %. Les ondes de détonation obtenues étaient reproductibles, autonomes et stationnaires.

L'influence de la libération non monotone de l'énergie chimique sur le comportement de la détonation est particulièrement bien illustrée par les résultats obtenus pour $\Phi = 0,3$. En effet cette détonation autonome et stationnaire présente une structure multicellulaire (plus de 2 cellules dans le diamètre du tube). Sa célérité est inférieure d'environ 20 % à la valeur théorique et la pression d'environ 40 %, ce qui, d'après les relations approchées de l'état sonique de l'onde de détonation $D \approx [2(\gamma^2 - 1)Q]^{1/2}$ et $P \approx 2\rho_0(\gamma - 1)Q$, correspond à une chute de 40 % de l'énergie chimique libérée à l'équilibre (voire plus compte tenu de l'augmentation de γ lorsque Q diminue). Rappelons que la détonation autonome stationnaire à une seule étape retardée de libération de l'énergie (comme celle résultant de l'oxydation par O_2 de combustible en présence du diluant N_2) présentant encore deux cellules dans le diamètre du tube se propage en général avec un déficit de célérité de quelques pourcents (2 à 3 %) par rapport à D_{CJ} . Ainsi, dans le cas présent environ 60 % de l'énergie totale (voire moins) participe à la propagation de la détonation, c'est à dire pratiquement l'énergie de la première étape exothermique laquelle correspond environ à 50 % de l'énergie totale disponible $Q = Q_1 + Q_2$. La taille de la structure cellulaire correspondant à cette étape est $\lambda \sim 20\text{--}25$ mm, c'est à dire environ 4 à 5 fois la taille de la structure attendue pour le régime normal de détonation ($\lambda_{1CJ} \sim 5$ mm).

D'après ces résultats, il apparaît que toute l'énergie chimique disponible ne participe pas à l'entretien de l'onde de détonation et que seule l'énergie de la première étape exothermique est concernée. En effet, les calculs montrent que dans le régime CJ, pour $P_0 = 0,73$ bar et $T_0 = 293$ K, la longueur de la première étape L_{i1} est d'environ 0,6 mm et celle de la deuxième étape L_{i2} d'environ 65 mm. La détonation réelle accusant une chute de 20 % de sa célérité stationnaire par rapport à la valeur CJ, la valeur de L_{i1} dans la détonation réelle s'accroît drastiquement par rapport à sa valeur théorique, c'est à dire probablement d'un facteur 4 à 5 déduit de l'augmentation constatée de la taille de la structure cellulaire λ en admettant que $\lambda/L_i \sim 10$ pour ce domaine de richesse. Il en est probablement de même pour L_{i2} . Compte tenu des longueurs caractéristiques associées à ces deux étapes, la première étape exothermique de longueur caractéristique très courte n'apparaît pas fondamentalement modifiée par les pertes latérales imposées par le tube de diamètre 52 mm (divergence de l'écoulement dû au développement de la couche limite associé

Tableau 1
Les valeurs calculées et mesurées

Φ	D_{CJ} (m/s)	D (m/s)	P_{CJ} (bar)	P (bar)	$D - D_{CJ}/D_{CJ}$ (%)	λ_1 (mm)	$P - P_{CJ}/P_{CJ}$ (%)
0,5	2186	2175	20	20–21	–0,5	2	~ 0
0,36	2020	1990	20,6	20–21	–1,5	4	~ 0
0,3	1935	1559	20,8	~ 12	–19,5	20–25	–40

entre autres aux pertes thermiques), contrairement à la seconde, de longueur caractéristique très grande, qui l'est fortement au point de ne plus participer à la propagation de l'onde, le « plan » sonique s'installant juste après la première étape. Cela signifie que le diamètre du tube à détonation utilisé est trop petit pour que l'énergie chimique de la deuxième étape soit libérée à l'intérieur de la zone de réaction participant à la propagation de la détonation. On peut donc penser qu'il existe un diamètre critique de propagation de la détonation pour chacune des deux étapes exothermiques et que, selon le diamètre du tube à détonation utilisé entre ces deux valeurs critiques, la célérité de détonation stationnaire peut s'écarter notablement de sa valeur théorique CJ.

Pour des conditions proches des conditions limites de propagation dans un tube de la détonation entretenue par deux étapes réactionnelles, on devrait observer la propagation du régime hélicoïdal constitué d'une double structure cellulaire, comme nous l'avons montré pour le nitrométhane gazeux [5] avec un déficit de célérité de détonation non négligeable mais cependant inférieur à celui observé précédemment. La structure hélicoïdale correspondant à la deuxième étape exothermique devrait contenir une sous structure qui correspond à la première étape exothermique. En diminuant par exemple la pression initiale du mélange gazeux jusqu'à ce que la deuxième étape ne participe plus à l'entretien de la détonation, la structure hélicoïdale doit disparaître et être remplacée par une détonation autonome et stationnaire s'appuyant sur l'énergie de la première étape, régime que nous avons effectivement observé au cours de ce travail. Le régime limite de propagation de cette détonation basse-vitesse devrait être également le régime hélicoïdal en relation avec le diamètre du tube.

5. Conclusion

L'étude de la détonation des mélanges pauvres H_2 - NO_2/N_2O_4 montre que l'énergie chimique est libérée en deux étapes exothermiques distinctes dans la zone de réaction pour $0,25 \leq \Phi \leq 0,4$, le mécanisme réactionnel de la deuxième étape résultant de la décomposition de NO. Une double structure cellulaire de la détonation devrait pouvoir être observée sur ce même domaine de richesse à condition de disposer d'un tube à détonation de diamètre suffisamment grand.

Nos expériences ont pour la première fois mis en évidence l'existence d'un régime stationnaire de détonation basse-vitesse en milieux gazeux, régime qui n'utilise qu'une partie de l'énergie chimique disponible. Un tel régime se rencontre fréquemment en milieux condensés.

Le fait que la détonation puisse se propager en n'utilisant que l'énergie chimique de la première étape exothermique signifie que chaque étape peut être affectée d'un diamètre critique de propagation.

Références

- [1] F. Joubert, D. Desbordes, H.N. Presles, Structure cellulaire de la détonation des mélanges H_2 - NO_2/N_2O_4 , C. R. Mécanique 331 (2003) 365–372.
- [2] N. Djebaili Chaumeix, S. Abid, C.E. Paillard, Shock tube study of the nitromethane decomposition and oxydation, in : 21st Symposium on Shock Waves, vol. 1, 1997, pp. 121–126.
- [3] N. Lamoureux, C. Matignon, M.O. Sturtzer, D. Desbordes, H.N. Presles, Interprétation de la double structure observée dans l'onde de détonation du nitrométhane gazeux, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIB 329 (2001) 687–692.
- [4] A.A. Konnov, Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion modelling, Eurasian Chemical Technological J. 2 (2000) 257–264.
- [5] H.N. Presles, D. Desbordes, M. Guirard, C. Gueraud, Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixture, a new detonation structure, Shock Waves 6 (1996) 111–114.